

Generation, Reactions, and Properties of Amino-Substituted Silylenes and Disilenes

著者	筒井 忍
号	40
学位授与番号	1529
URL	http://hdl.handle.net/10097/38441

氏名・（本籍）	つついしのぶ 筒井忍
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	理博第1529号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学位論文題目	Generation, Reactions, and Properties of Amino-Substituted Silylenes and Disilenes（アミノ置換シリレンおよびジシレンの生成、反応および性質）
論文審査委員	（主査）教授 吉 良 満 夫 教授 宮 仕 勉、教授 山 本 嘉 則 助教授 坂 本 健 吉

論文目次

General Introduction

Chapter 1. Generation and Trapping of Bis(dialkylamino)silylenes: Experimental Evidence for Bridged-Structure of Diaminosilylene Dimers

Chapter 2. Thermochemical Generation of Bis(dialkylamino)silylenes

Chapter 3. Photochemical Generation, Direct Observation, and Dimerization of Bis (dialkyl-amino) silylenes

Chapter 4. Addition of Amino-Substituted Disilenes to Alcohols

論文内容要旨

序章

シリレンは炭素2価化学種であるカルベンのケイ素類縁体であり，有機ケイ素化学において重要な化学種である。シリレンは一般に反応性が高く各種反応試剤によって捕捉されるが，捕捉剤の存在しない条件では2量体反応によってケイ素-ケイ素2重結合化学種ジシレンを与えることが知られている。近年，シリレンの構造と反応性に及ぼす顕著な置換基効果が明らかにされつつあり，特にジアミノシリレンは2量体によって通常の2重結合構造を有する対応するジシレンを与えずに，アミノ基が架橋した非古典的な構造をとることが理論的に予測されている。本論文では嵩高いアミノ基をもつジアミノシリレン1の生成とその2量体反応を検討し（式1），アミノ基が架橋した2量体2の存在を示唆する初めての実験的証拠を得るとともに，計算では存在しないとされていたテトラアミノジシレン3の存在も明らかにし，これらジアミノシリレン2量体相互の関係について考察した（第1章～第3章）。またアミノジシレンとアルコールの反応における位置選択性について考察した（式2，第4章）。

第1章 ビス（ジアルキルアミノ）シリレンの発生と捕捉：ジアミノシリレン 2 量体の架橋構造に対する実験的証拠

ジクロロシランを還元すると対応するシリレンが生成することは良く知られている。第1章ではジアミノジクロロシラン 4 の還元によるジアミノシリレン 1 の発生法を、一般的なシリレン捕捉剤を用いて検証した。さらにアミノ基の交差反応により、アミノ基が架橋した 2 量体 2 の存在を示唆する実験的証拠を得た。

スキーム 1 には、ジアミノジクロロシラン 4 を各種捕捉剤中カリウムで還元した結果を示した。生成物 5-9 はシリレン 1 の発生を支持している。トルエンやベンゼンはジアミノシリレンとは容易に反応するが、アルキル基やアリール基をもつシリレンとは一般に反応しない。これはシリレンと芳香族化合物との反応は活性化障壁が高いため、一般的なアルキル基やアリール基を持つシリレンにおいては非可逆的な 2 量化反応のみが進行するためである。これに対してジアミノシリレンの場合は架橋 2 量体 2 とシリレン 1 のエネルギー差が小さく相互変換が起こるため、この相互変換の状態から非可逆的なシリレンと芳香族化合物との反応が徐々に進行する。

次に架橋 2 量体 2 の存在を示すためアミノ基の交差反応を行った。4 および 4- d_{12} の 1:1 混合物をベンゼン中カリウムで還元したところ、対応する 8 および 8- d_{12} とともに、交差生成物 8- d_6 が生成することを確認した（式 3）。このようにアミノ基の交差実験を行うことによって、アミノ基が架橋したシリレン 2 量体 2 の存在を初めて実験的に明らかにすることが出来た。

第2章 ビス（ジアルキルアミノ）シリレンの熱的発生

3-シラシクロプロペンは熱的なシリレン前駆体として知られている。第2章ではシラシクロプロペン 7 を前駆体としたシリレン 1 の熱的な発生を検討した。また 7 はケイ素上にヘテロ原子を持つ初めてのシラシクロプロペン誘導体であることから、そのX線結晶構造解析も併せて行った。

7 の 2 つのアミノ基は立体障害を避けるために互いに捻れた配座をとっている。また 7 の炭素-炭素 2 重結合長は 1.374 Å であり、メチル置換体やアリール置換体に比べて伸長している。これは非経験的な理論計算の結果と同様の傾向であり、Si-N 結合の σ^* 軌道と π 軌道の相互作用によるものと説明される。7 の構造は、理論計算による予測を実験的に再現しており興味深い。

次に各種捕捉剤存在下 7 の熱分解を行ったところ、ジアミノシリレン 1 の捕捉体と考えられる生成物が得られたことから、7 が 1 の熱的な前駆体になることが分かった。そこで 7 と 7- d_{12} の 1:1 混合物をトリエチルシラン中で熱分解したところ、対応する 5 および 5- d_{12} とともに、交差生成物 5- d_6 がわずかながら生成してきた（スキーム 4）。また、トルエン中で同様の反応を行ったところ、この場合も交差生成物 9- d_6 が得られた。熱的条件においてもシリレン上のアミノ基の交差が起こったことから、この条件においてもアミノ架橋 2 量体が存在することが明らかとなった。

第3章 ジアミノシリレンの光化学的発生、直接観測および 2 量化反応

光化学的なシリレンの発生法はよく知られており、シリレンの吸収の直接的な観測に適している。第3章においては 7 の光照射によってシリレン 1 が生成し、さらに 1 が溶液中室温で存在することを確認した。また低温条件においては 1 の 2 量体として、2 重結合構造 3 が存在することを明らかにした。

各種捕捉剤存在下 7 の光分解を行ったところ、シリレンの捕捉体と考えられる生成物が得られたことから、7 がジアミノシリレン 1 の光化学的な前駆体となることがわかった。

次に封管中で 7 の重トルエン溶液に光照射し、 ^1H NMR を用いて追跡した（式 4）。7 のシグナルの減少に伴ってビスシリルアセチレンのシグナルおよび 1 種類のイソプロピル基の吸収が出現した。この溶液を

遮光条件下75℃に昇温したところ、ビスシリルアセチレンの減少および光照射によって発現したシグナルの消失が観測された。このことから、光照射により生じたシグナルをジアミノシリレン1に帰属した。また3員環7に光照射した後、遮光条件下で2, 3-ジメチルブタジエンを加えたところ、この場合もシリレンの捕捉体が得られた。これらの結果から、ジアミノシリレン1が溶液中室温で存在していることを明らかにすることが出来た。

3-MP中室温で7に光照射をしたところ、335nmに吸収極大をもつピークが増大してきた。前述のNMRおよび捕捉実験の結果より、この吸収はジアミノシリレン1と帰属することが出来る(式5)。次に1の溶液を室温から77Kまで段階的に冷却したところ、シリレン1のシグナルの短波長シフトに加えて439nmに新たな吸収帯が増大してきた(図1)。この温度変化は可逆的であった。

ジシレンの吸収極大を比較すると、テトラメチルジシレンの344nmの吸収極大が、モノアミノ置換体では395nm、ジアミノ置換体では417nmとアミノ基が置換するにしたがって長波長シフトすることがわかる。したがって、図1の439nmの吸収はテトラアミノジシレン3に帰属出来る。つまり、シリレン1と2重結合構造3の間に平衡が存在することが明らかとなった。Apeloigらは理論計算により母体のテトラアミノジシレンは平衡構造として得られないことを示しており、本研究で通常のケイ素-ケイ素2重結合を有するジシレンの存在を確認出来たことは興味深い。理論と実験の不一致は実験で用いたアミノ置換のかさ高さのためかも知れない。

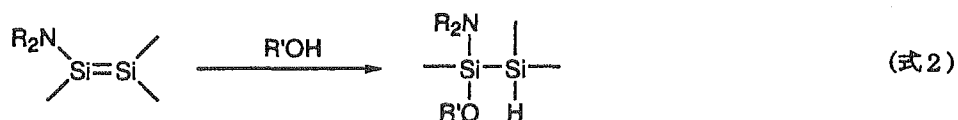
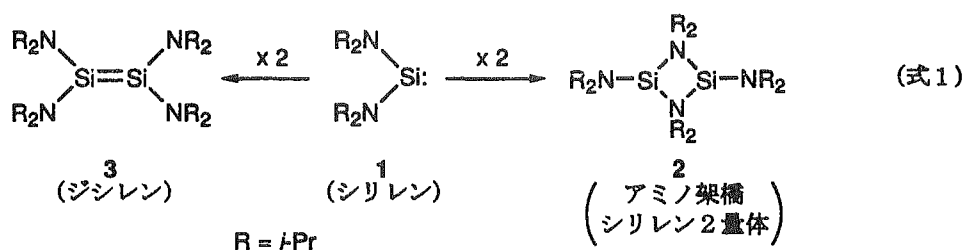
次に光化学的な条件におけるシリレン上のアミノ基の交差反応を行った。7と7-*d*₁₂の混合物に光照射してシリレンを発生させた後75℃に昇温したところ、再生した3員環7におけるアミノ基の交差が確認された(スキーム4)。シリレンが溶液中に存在しているにもかかわらず再生した3員環7の生成比は3:3:2であることから、シリレン1と2量体2の相互変換は遅いことがわかった。

室温においてはシリレン1と2量体の自由エネルギー差が大きく、NMRおよび紫外可視吸収においてシリレン1のみが観測される。これに対して77Kにおいてはシリレン1と2重結合構造3のエネルギー差が小さくなり、1と3の紫外可視吸収が同時に観測される。これより、1よりも3の方が若干高い自由エネルギーをもつことがわかる。またアミノ基の交差反応は比較的高い温度で起きることから、架橋体2は3よりもさらにエネルギー的に高い位置にあると考えられる。

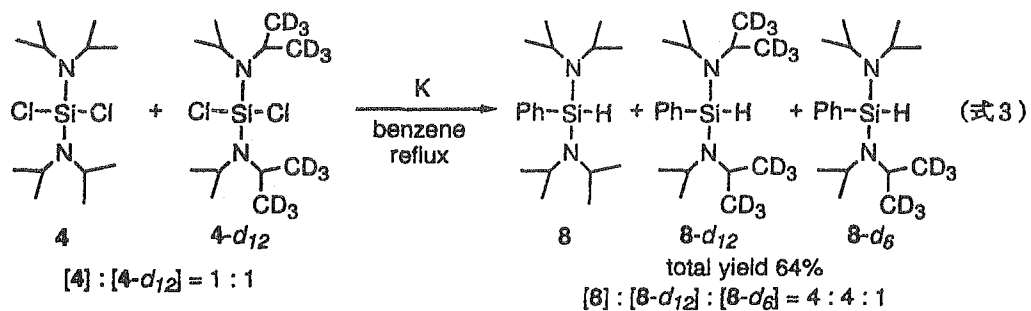
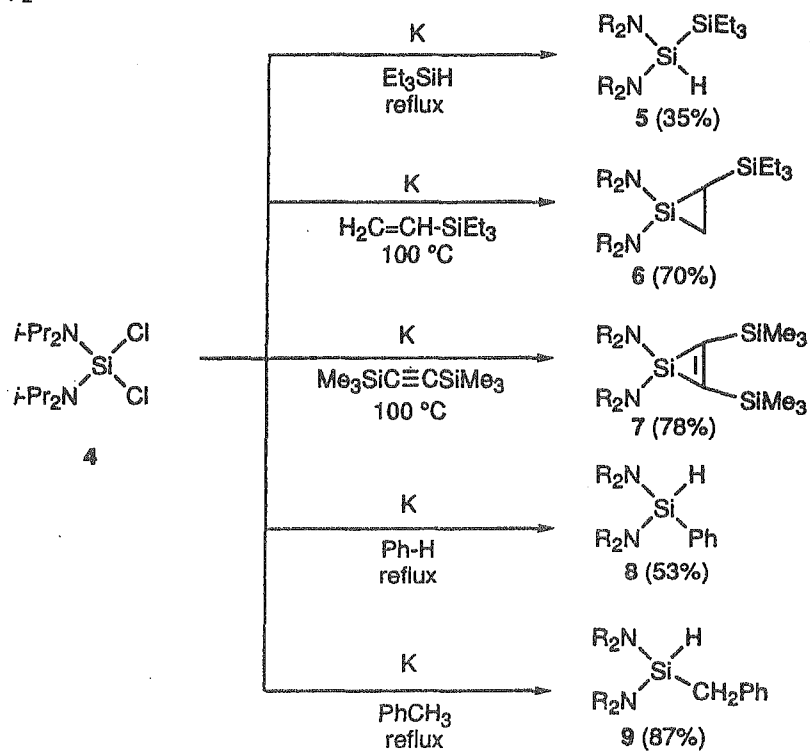
第4章 アルコールに対するアミノ置換ジシレンの付加反応

先に櫻井, 坂本, 吉田は, 1-フェニル-7-アミノ-7, 8-ジシラシクロビシクロ[2.2.0]オクタ-2, 5-ジエン誘導体の光照射によるモノアミノジシレンの発生と捕捉に成功している。このときアルコール付加の位置選択性がフェニルジシレンなどの場合と異なることを示した。第4章では, 1,1-ジアミノジシレンの発生と捕捉を行い, ジシレンのアルコール付加の位置選択性に対するアミノ基の影響を系統的に検討し, その原因を非経験的な理論計算を用いて考察した。

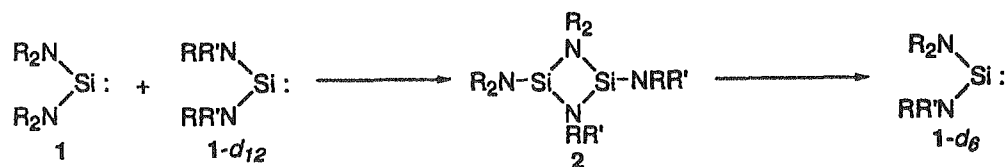
1,1-ジアミノジシレンは417nmに吸収極大を持つとともに, アルコールと位置選択的に付加することがわかった(式6)。立体的に不利な1,1-ジアミノ-1-アルコキシジシランが位置選択的に得られることから, 位置選択性はアミノ基の電子的な摂動によって発現している。非経験的な理論計算を用いてアミノジシレンと水の反応を検討したところ, 酸素がアミノ基のα位のケイ素を攻撃する経路がβ位の経路に比べて非常に有利であることがわかった。これは1,1-ジアミノジシレンに対する実験事実と一致しており, アミノ基がβ位のケイ素の電子密度を増加させている結果であると考えられる。



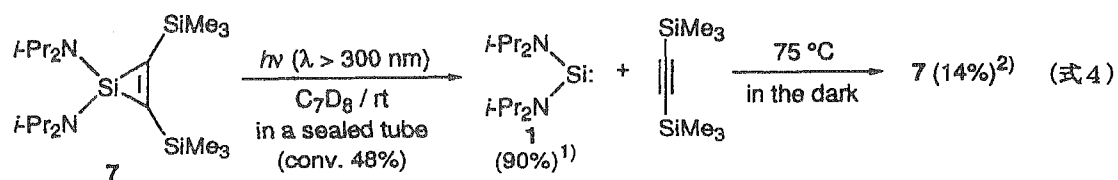
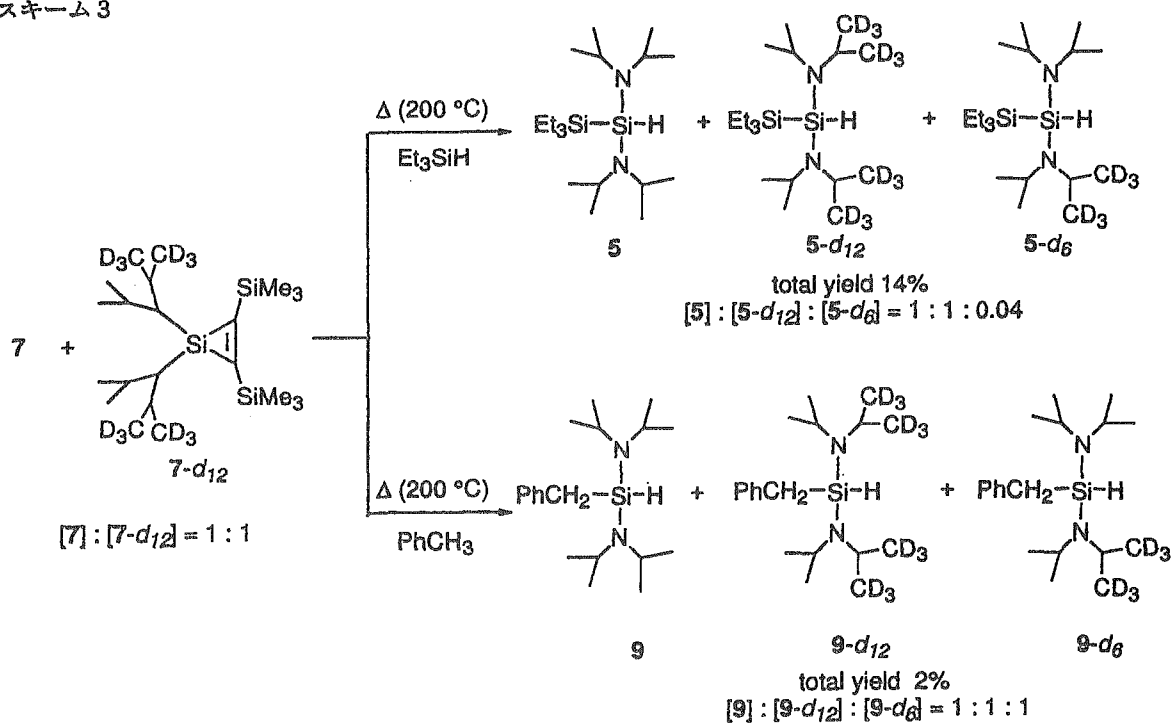
スキーム 1

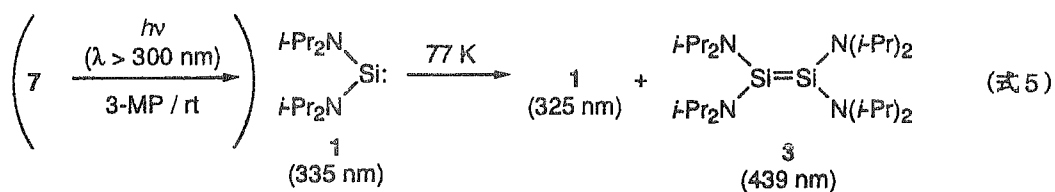


スキーム 2



スキーム 3





1: ^1H NMR (C_7D_8 , d) 1.29 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 24 H), 3.60 (sept, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 4 H)

1) 生成したアセチレンに対する収率 2) 1に対する収率

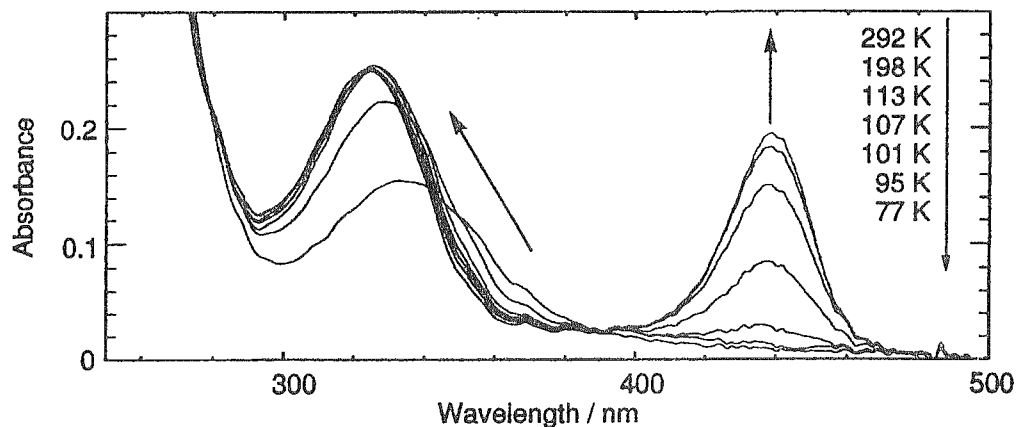
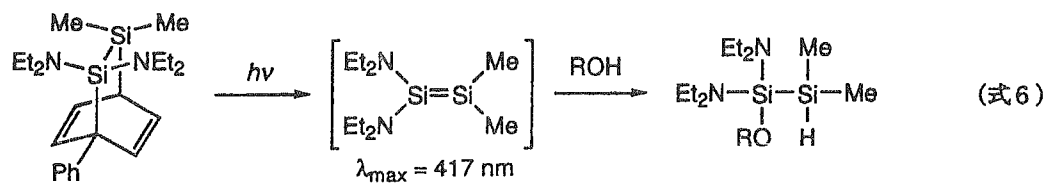
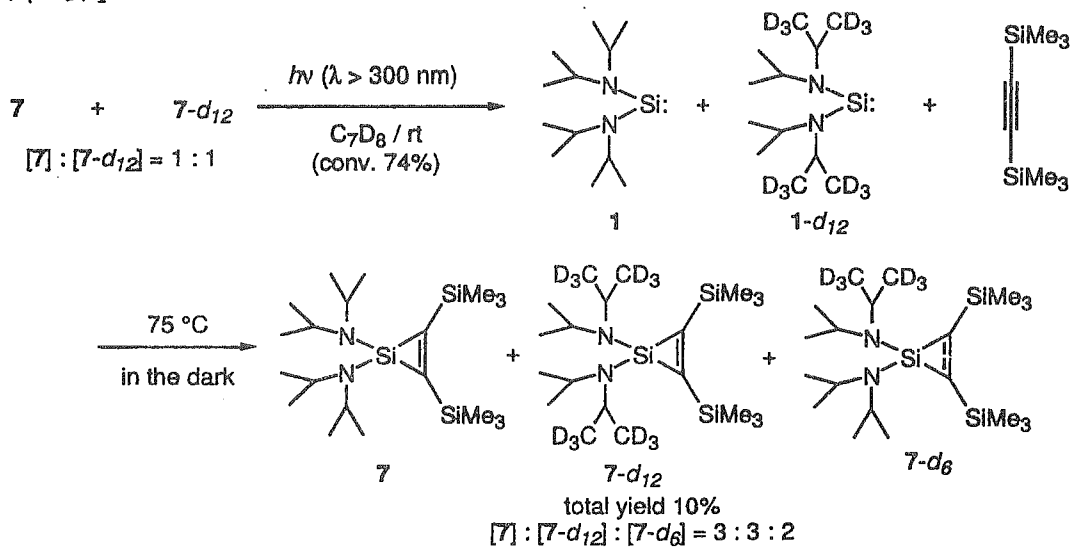


図 1. 7 の光照射後に得られた溶液の温度可変紫外可視吸収スペクトル(3-メチルペンタン中)

スキーム 4



論文審査の結果の要旨

ケイ素 2 価化学種であるシリレンは有機ケイ素化学における重要な反応活性種であるが、シリレンの構造と反応性に及ぼす置換基効果に関する研究は少ない。ジアミノシリレンは特に興味深いシリレンであり、理論計算によって、その 2 量体は通常のケイ素-ケイ素 2 重結合を有する対応するジシレン（テトラアミノジシレン）ではなく、アミノ基が架橋した非古典的な構造をもつことが示されている。本論文では比較的高いジアルキルアミノ基をもつジアミノシリレンの生成とその 2 量化反応を検討し、理論的に予測されたアミノ架橋 2 量体の存在を示唆する初めての実験的証拠を得た。さらに、低温では通常のテトラアミノジシレンとして存在することを明らかにし、これらジアミノシリレン 2 量体相互の関係について考察した。またジシレンのアルコールとの付加反応における位置選択性に及ぼすアミノ置換基の効果について考察し、有機ケイ素化学の実験と理論に多大の影響を与えた。

第 1 章ではビス（ジアルキルアミノ）シリレンを対応するジクロロシランのカリウム還元によって発生させ、種々の捕捉剤との反応を行ってジアミノシリレンの高収率での生成を確認した。さらに、上記方法で同時発生させた 2 種のビス（ジアルキルアミノ）シリレンのアミノ基の交差反応を確認し、初めてアミノ架橋シリレン 2 量体存在の実験的証拠を得た。

第 2 章および第 3 章ではビス（ジアルキルアミノ）置換 3-シラシクロプロペンの熱および光反応によるジアミノシリレンの発生が可能であることを明らかにし、これらの条件下でもアミノ基の交差が起こりうることを実証した。光反応では NMR および紫外分光法によりジアミノシリレンを直接観測することに成功したことは特筆される。また低温条件においてはジアミノシリレンが通常のケイ素-ケイ素 2 重結合化合物として存在することを発見し、ジアミノシリレン 2 量体の静的および動的構造の従来の認識の修正を迫った。

また、第 4 章ではジアルキルアミノ基の不飽和ケイ素中心に及ぼす電子的効果をさらに詳細に検討する目的で非対称アミノ置換ジシレンに対するアルコール付加の位置選択性を実験と非経験的分子軌道計算の両面から考察を加えた。

以上の成果は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、筒井忍提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。